

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356450

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

C07C 27/00
B01J 23/88
C01B 33/00
C07C 45/33
C07C 45/35
C07C 47/22
C07C 51/23
C07C 51/25
C07C 57/05
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-162454

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.2001

(72)Inventor : WATANABE SEIGO
OKITA MOTOMU
SATO TOSHIHIRO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING METHACROLEIN AND METHACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing methacrolein and methacrylic acid in high yields by sufficiently suppressing temperatures at hot spot parts in the method manufacturing methacrolein and methacrylic acid through gas phase catalytic oxidation of isobutylene and/or tertiary butanol in a fixed bed tubular reactor with molecular oxygen in the presence of a solid oxidation catalyst.

SOLUTION: The method for manufacturing methacrolein and methacrylic acid is carried out by passing a raw material gas which contains 4-9 volume % of isobutylene and/or tertiary butanol, 7-16 volume % of oxygen and 5-50 volume % of steam. In the method, before the raw material gas is passed, the temperature of the catalyst layer is raised to the range of 250-400° C while a gas which contains oxygen, nitrogen and steam, and further 0-0.5 volume % of isobutylene and tertiary butanol, is passed through the catalyst layer, and subsequently a gas which contains 1-3.8 volume % of isobutylene and/or tertiary butanol, 7-16 volume % of oxygen and 5-50 volume % of steam is passed at 250-400° C for S≥1 hr.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356450

(P2002-356450A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
C 0 7 C 27/00	3 4 0	C 0 7 C 27/00	3 4 0 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	Z 4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/00		C 0 1 B 33/00	4 H 0 0 6
C 0 7 C 45/33		C 0 7 C 45/33	4 H 0 3 9
45/35		45/35	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-162454(P2001-162454)

(22) 出願日 平成13年5月30日 (2001. 5. 30)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 渡辺 聖午

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 大北 求

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 俊裕

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社大竹事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固定床管型反応器にてイソブチレン及び／又は第3級ブタノールを固体酸化触媒の存在下に分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する方法において、ホットスポット部の温度を十分抑制し、メタクロレイン及びメタクリル酸を高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 イソブチレン及び／又は第3級ブタノールを4～9容量%、酸素を7～16容量%及び水蒸気を5～50容量%含む原料ガスを流通させるメタクロレイン及びメタクリル酸の製造方法において、原料ガスを流通させる前に、触媒層に、酸素、窒素及び水蒸気を含み、かつイソブチレン及び第3級ブタノールが0～0.5容量%のガスを流通させながら250～400℃の範囲まで昇温し、次いでイソブチレン及び／又は第3級ブタノールを1～3.8容量%、酸素を7～16容量%及び水蒸気を5～50容量%含むガスを250～400℃で1時間以上流通させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体酸化触媒が充填されている固定床管型反応器の触媒層に、イソブチレンおよび／または第3級ブタノールを4～9容量%、酸素を7～16容量%および水蒸気を5～50容量%含む原料ガスを流通させるメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法において、前記原料ガスを流通させる前に、前記触媒層に、酸素、窒素および水蒸気を含み、かつイソブチレンおよび第3級ブタノールが0～0.5容量%のガスを流通させながら250～400℃の範囲まで昇温し、次いでイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを1～3.8容量%、酸素を7～16容量%および水蒸気を5～50容量%含むガスを250～400℃で1時間以上流通させることを特徴とするメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。

【請求項2】 前記固体酸化触媒が下記の式(1)で表される複合酸化物であることを特徴とする請求項1記載のメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法。



(式中、Mo、Bi、FeおよびOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄および酸素を表し、Aはニッケルおよび／またはコバルト、Xはマグネシウム、亜鉛、クロム、マンガン、スズおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはリン、ホウ素、イオウ、テルル、ケイ素、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、タングステンおよびアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Zはカリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表す。ただし、a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を表し、 $a=12$ のとき、 $0.1 \leq b \leq 5$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $1 \leq d \leq 12$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0.01 \leq g \leq 3$ であり、hは前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固定床管型反応器を用いてイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを固体酸化触媒の存在下に分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】イソブチレンおよび／または第3級ブタノールの気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する際に使用する触媒に関しては数多くの提案がなされている。これら提案は主として触媒を構成する元素およびその比率に関するものである。

【0003】該気相接触酸化は発熱反応であるため、触媒層で蓄熱が起こる。蓄熱の結果生じる局所的高温帯域はホットスポットと呼ばれ、この部分の温度が高すぎる

と過度の酸化反応を生じるので目的生成物の収率は低下する。このため、該酸化反応の工業的实施において、ホットスポットの温度抑制は重大な問題であり、特に生産性を上げるために原料ガス中におけるイソブチレンまたは第3級ブタノール濃度を高めた場合、ホットスポットの温度が高くなる傾向があることから反応条件に関して大きな制約を強いられているのが現状である。

【0004】したがって、ホットスポット部の温度を抑えることは工業的に高収率でメタクロレインおよびメタクリル酸を生産する上で非常に重要である。また、特にモリブデン含有固体酸化触媒を用いる場合、モリブデン成分が昇華しやすいことから、ホットスポットの発生を防止することは重要である。

【0005】ホットスポット部の温度を抑える方法として、これまでにいくつかの提案がなされている。例えば、特開平3-176440号公報には、触媒組成を変動させて調製した活性の異なる複数個の触媒を原料ガス入口側から出口側に向かって活性がより高くなるように充填し、この触媒層にイソブチレンまたは第3級ブタノールおよび酸素を含む原料ガスを流通させる方法が開示されている。また、特開平8-92147号公報には、熱媒浴を備えた多管式固定床反応器を用いてプロピレンをアクロレインに気相酸化する際に、熱媒浴の温度が反応器の入口部と出口部の間で2～10℃上がるように熱媒の流れを制御する方法が開示されている。

【0006】これらの方法は反応器内の触媒層における原料ガス入口側での単位容積当たりの反応率を低くすることで、単位容積当たりの反応発熱量を抑え、結果としてホットスポット部の温度を低くしようとする方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法だけではホットスポット部の温度抑制が十分でなく、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率が低いという問題があった。

【0008】本発明は、固定床管型反応器にてイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを固体酸化触媒の存在下に分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法において、ホットスポット部の温度を十分抑制し、メタクロレインおよびメタクリル酸を高収率で製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体酸化触媒が充填されている固定床管型反応器の触媒層に、イソブチレンおよび／または第3級ブタノールを4～9容量%、酸素を7～16容量%および水蒸気を5～50容量%含む原料ガスを流通させるメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法において、前記原料ガスを流通させる前に、前記触媒層に、酸素、窒素および水蒸気を含

み、かつイソブチレンおよび第3級ブタノールが0～0.5容量%のガスを流通させながら250～400℃の範囲まで昇温し、次いでイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを1～3.8容量%、酸素を7～16容量%および水蒸気を5～50容量%含むガスを250～400℃で1時間以上流通させることを特徴とするメタクロレインおよびメタクリル酸の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、メタクロレインおよびメタクリル酸を合成する反応は固定床管型反応器を用いて実施される。管型反応器は特に限定されないが、工業的には内径10～40mmの反応管を数千～数万本備えた多管式反応器が好ましい。また、固定床管型反応器は熱媒浴を備えたものが好ましい。熱媒は特に限定されないが、例えば、硝酸カリウムおよび亜硝酸ナトリウムを含む塩溶融物が挙げられる。

【0011】本発明において、用いる固体酸化触媒はこの酸化反応用の固体触媒であれば特に限定されず、従来から知られているモリブデンを含む複合酸化物等を用いることができるが、次の式(1)で表される複合酸化物が好ましい。



式(1)において、Mo、Bi、FeおよびOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄および酸素を表し、Aはニッケルおよび／またはコバルト、Xはマグネシウム、亜鉛、クロム、マンガン、スズおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Yはリン、ホウ素、イオウ、テルル、ケイ素、ゲルマニウム、セリウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、タングステンおよびアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Zはカリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表す。ただし、a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を表し、 $a=12$ のとき、 $0.1 \leq b \leq 5$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $1 \leq d \leq 12$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0.01 \leq g \leq 3$ であり、hは前記各元素の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比である。特に好ましい各元素の原子比は、 $a=12$ のとき、 $0.2 \leq b \leq 3$ 、 $0.5 \leq c \leq 4$ 、 $2 \leq d \leq 10$ 、 $0.1 \leq g \leq 2$ である。

【0012】本発明で用いる触媒を調製する方法は特に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られている種々の方法を用いることができる。

【0013】触媒の調製に用いる原料は特に限定されず、各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物等を組み合わせて使用することができる。例えばモリブデン原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、塩化モリブデン等が使用できる。

【0014】本発明に用いられる触媒は無担体でもよい

が、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、シリコンカーバイド等の不活性担体に担持させた担持触媒や、あるいはこれらで希釈した触媒を用いることもできる。

【0015】本発明において、触媒層とは、固定床管型反応器の反応管内において少なくとも触媒が含まれている空間部分を指す。すなわち、触媒だけが充填されている空間だけでなく、触媒が不活性担体等で希釈されている空間部分も触媒層とする。ただし、反応管両端部の何も充填されていない空間部分や不活性担体等だけが充填されている空間部分は、触媒が実質的に含まれないので触媒層には含まない。

【0016】固定床管型反応器を用いてイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを固体酸化触媒の存在下に分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を合成する反応（以下、単に酸化反応という。）は、通常250～400℃の範囲の反応温度で実施される。ところが、250～400℃程度の反応温度に保たれた触媒層に反応開始当初からイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを4～9容量%、酸素を7～16容量%および水蒸気を5～50容量%含む原料ガス（以下、単に原料ガスという。）を流通させると、触媒層の原料ガス入口部付近に最大温度の高いホットスポットが生じる。

【0017】本願発明者はこの問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、前記原料ガスを流通する前に、酸素、窒素および水蒸気を含み、かつイソブチレンおよび第3級ブタノールが0～0.5容量%のガスを流通させながら250～400℃の範囲まで昇温し、次いでイソブチレンおよび／または第3級ブタノールを1～3.8容量%、酸素を7～16容量%および水蒸気を5～50容量%含むガスを250～400℃で1時間以上流通させることにより、通常の反応条件、すなわち前記原料ガスを用いて250～400℃の反応温度で酸化反応を行ったときに、ホットスポット部の温度を十分抑制でき、結果としてメタクロレインおよびメタクリル酸を高い収率で製造できることを見出した。

【0018】250～400℃の範囲まで昇温させる前の温度、すなわち昇温の開始温度は特に限定されないが、10～240℃の範囲が好ましい。また、昇温速度も特に限定されないが、10～500℃/時間が好ましく、特に20～400℃/時間が好ましい。

【0019】250～400℃の範囲まで昇温させる際に流通させるガスは、酸素、窒素および水蒸気を含み、かつイソブチレンおよび第3級ブタノールが0～0.5容量%のガスである。このガスの酸素、窒素および水蒸気の濃度は特に限定されないが、酸素1～21容量%、窒素29～98.5容量%、水蒸気は0.5～50容量%が好ましい。また、イソブチレンおよび第3級ブタノールは0～0.5容量%であり、0～0.3容量%がより好ましく、0～0.1容量%が特に好ましい。触媒層

温度が250℃未満の状態ではイソブチレンおよび第3級ブタノールの濃度が0.5容量%を超えるガスを流通させると、触媒上で生成した比較的高沸点を有する化合物が触媒の活性点を被毒する場合がある。なお、イソブチレンおよび第3級ブタノールの濃度とは、両者の濃度の和を意味する。このガスには、酸素、窒素、水蒸気、イソブチレンおよび第3級ブタノール以外の気体を含んでいてもよく、このような気体としては、例えば、二酸化炭素等の不活性ガス、低級飽和アルデヒド、ケトン等が挙げられる。ただし、低級飽和アルデヒド等の有機化合物を含む場合には、イソブチレン、第3級ブタノールおよびその他の有機化合物の濃度の和が0.5容量%以下であることが好ましい。昇温時のガスの流量は特に限定されないが、空間速度が100~2000hr⁻¹となるような流量が好ましい。この際の反応器内の圧力は、通常、常圧から数気圧である。

【0020】昇温後に流通させるガスは、イソブチレンおよび/または第3級ブタノールを1~3.8容量%、酸素を7~16容量%および水蒸気を5~50容量%含むガスである。イソブチレンおよび/または第3級ブタノールの濃度は、1~3容量%が好ましく、特に1~2.5容量%が好ましい。酸素濃度は、7.5~14容量%が好ましく、特に8~12容量%が好ましい。水蒸気濃度は、2~40容量%が好ましく、特に4~30容量%が好ましい。このガスを流通させる際の温度は、250~400℃である。また、このガスを流通させる時間は1時間以上であり、1.5~100時間が好ましく、特に2~50時間が好ましい。このガスには、酸素、水蒸気、イソブチレンおよび第3級ブタノール以外の気体を含んでいてもよく、このような気体としては、例えば、窒素、二酸化炭素、低級飽和アルデヒド、ケトン等が挙げられる。昇温後に流通させるガスの流量は特に限定されないが、空間速度が100~3000hr⁻¹となるような流量が好ましい。この際の反応器内の圧力は、通常、常圧から数気圧である。このガスの流通時には最大温度の低いホットスポットが触媒層の広い部分に生じる。

【0021】その後、通常の反応条件、すなわちイソブチレンおよび/または第3級ブタノールを4~9容量%含む原料ガスを用いて250~400℃の反応温度で酸化反応を行うと、ホットスポットの最大温度が抑制される。その結果、ホットスポット部での逐次酸化が抑制され、メタクロレインおよびメタクリル酸を高い収率で製造することができる。原料ガスの流量は特に限定されないが、空間速度が300~3000hr⁻¹となるような流量が好ましく、特に500~2000hr⁻¹となるような流量が好ましい。酸化反応の反応温度は250~400℃が好ましく、特に280~380℃が好ましい。また、反応圧力は、通常、常圧から数気圧である。

【0022】本発明の実施に際し、原料ガス、昇温時に

流通させるガス、昇温後に流通させるガスの酸素源には、空気を用いるのが経済的に有利である。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例および比較例中の「部」は質量部を意味する。触媒組成は触媒成分の原料仕込み量から求めた。反応器の熱媒としては硝酸カリウム50質量%および亜硝酸ナトリウム50質量%からなる塩熔融物を用いた。ホットスポットは触媒層のΔT（触媒層の温度－熱媒浴の温度）により検出した。

【0024】触媒層内の温度は、反応管の管軸方向に対して垂直な断面の中心に設置した保護管に挿入した熱電対により測定した。なお、保護管内は反応系と隔離されており、測温する位置は挿入する熱電対の長さを調節して変えることができる。

【0025】原料ガスおよび反応生成ガスの分析はガスクロマトグラフィーにより行った。また、イソブチレンおよび/または第3級ブタノールの反応率、生成したメタクロレインおよびメタクリル酸の選択率、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率はそれぞれ以下のように定義される。

イソブチレンおよび/または第3級ブタノールの反応率 (%) = (B/A) × 100

メタクロレインの選択率 (%) = (C/B) × 100

メタクリル酸の選択率 (%) = (D/B) × 100

メタクロレインおよびメタクリル酸の収率 (%) = { (C+D) / A } × 100

ここで、Aは供給したイソブチレンおよび/または第3級ブタノールのモル数、Bは反応したイソブチレンおよび/または第3級ブタノールのモル数、Cは生成したメタクロレインのモル数、Dは生成したメタクリル酸のモル数である。

【0026】[実施例1] 水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム18.5部、硝酸セシウム18.4部および20質量%シリカゾル354.5部を加え加熱攪拌した(A液)。別に水850部に60質量%硝酸250部を加え、均一にした後、硝酸ビスマス57.2部を加え溶解した。これに硝酸第二鉄238.4部、硝酸クロム4.7部、硝酸ニッケル411.8部および硝酸マグネシウム60.5部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン34.4部を加え加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させた。得られたケーキ状物を120℃で乾燥させた後、500℃で6時間焼成した。得られた焼成物100部に対してグラファイト2部を添加した後、打錠成形機により、外径5mm、内径2mm、長さ5mmのリング状に成形し、触媒1を得た。触媒1の酸素以外の元素の組成は、Mo12 Bi0.5 Fe2.5 Ni6 Mg1 Cr0.05 W0.3 Sb1 Si5 Cs0.4であった。

【0027】熱媒浴を備えた内径25.4mmの鋼鉄製固定床管型反応器の熱媒浴温度を180℃に設定し、原料ガス入口側に触媒1を620mLと外径5mmのアルミナ球130mLを混合したものを充填し、出口側に触媒1を750mLを充填した。このときの触媒層の長さは3005mmであった。この触媒層に酸素9容量%、水蒸気10容量%および窒素81容量%からなるガスを空間速度240hr⁻¹で流通させながら熱媒浴温度を340℃まで50℃/時間で昇温した。

【0028】次いで、熱媒浴温度340℃のまま、イソブチレン2容量%、酸素8容量%、水蒸気15容量%および窒素75容量%からなるガス（昇温後流通ガス）を空間速度1000hr⁻¹で3時間流通させた。

【0029】続いて、熱媒浴温度340℃のまま、イソブチレン5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73容量%からなる原料ガスを反応温度（熱媒浴温度）340℃、空間速度1000hr⁻¹で通じた。このときの触媒層温度を測定したところ、原料ガス入口側の端から500mmの位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度におけるΔTは33℃であった。また、イソブチレン反応率は95.5%、メタクロレイン選択率は85.7%、メタクリル酸選択率は3.6%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は85.3%であった。

【0030】【実施例2】昇温後流通ガスの組成をイソブチレン2.6容量%、酸素8容量%、水蒸気15容量%および窒素74.4容量%に変更した以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。その結果、触媒層の原料ガス入口側の端から470mmの位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度におけるΔTは35℃であった。また、イソブチレン反応率は95.6%、メタクロレイン選択率は85.4%、メタクリル酸選択率は3.6%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は85.1%であった。

【0031】【実施例3】昇温後流通ガスの流通時間を1.5時間に変更した以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。その結果、触媒層の原料ガス入口側の端から470mmの位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度におけるΔTは35℃であった。また、イソブチレン反応率95.7%、メタクロレイン選択率85.3%、メタクリル酸選択率3.6%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は85.1%であった。

【0032】【比較例1】昇温後流通ガスを流通することなく、熱媒浴温度340℃まで昇温した後、即座に原料ガスを通じたこと以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。その結果、触媒層の原料ガス入口側の端から400mmの位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度におけるΔTは45℃であった。また、イソブチレン反応率94.3%、メタクロレ

イン選択率83.1%、メタクリル酸選択率3.7%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は81.9%であった。

【0033】【比較例2】昇温後流通ガスの流通時間を10分間に変更したこと以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。その結果、触媒層の原料ガス入口側の端から400mmの位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度におけるΔTは44℃であった。また、イソブチレン反応率94.4%、メタクロレイン選択率83.2%、メタクリル酸選択率3.7%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は82.0%であった。

【0034】【比較例3】昇温後流通ガスの組成をイソブチレン4.5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73.5容量%に変更したこと以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。その結果、触媒層の原料ガス入口側の端から400mmの位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度におけるΔTは45℃であった。また、イソブチレン反応率94.3%、メタクロレイン選択率83.1%、メタクリル酸選択率3.7%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は81.9%であった。

【0035】【比較例4】昇温後流通ガスの組成をイソブチレン0.6容量%、酸素8容量%、水蒸気15容量%および窒素76.4容量%に変更したこと以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。その結果、触媒層の原料ガス入口側の端から400mmの位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度におけるΔTは44℃であった。また、イソブチレン反応率94.4%、メタクロレイン選択率83.2%、メタクリル酸選択率3.7%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は82.0%であった。

【0036】【比較例5】熱媒浴温度340℃まで昇温する際に流通させるガスの組成をイソブチレン2容量%、酸素8容量%、水蒸気15容量%および窒素75容量%に変更したこと以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。その結果、触媒層の原料ガス入口側の端から550mmの位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度におけるΔTは31℃であった。また、イソブチレン反応率92.2%、メタクロレイン選択率85.8%、メタクリル酸選択率3.4%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は82.2%であった。この結果によれば、実施例1に比べてホットスポットのΔTが低下したが、イソブチレンの反応率も低下していることから、触媒が昇温時に被毒したものと考えられる。

【0037】【実施例4】水400部に60%硝酸42部を加え均一溶液とした後、硝酸ビスマス68.7部を加え溶解した。これに硝酸ニッケル102.9部および三酸化アンチモン24.1部を順次加えた。この混合液

に 2.8%アンモニア水 165 部を加えて白色沈殿物と青色の上澄み液を得た。これを加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させ、得られたスラリー状物を 120℃で 16 時間乾燥した後、750℃で 2 時間熱処理し、微粉碎して、ビスマスーニッケル-アンチモン化合物の微粉末を得た。

【0038】水 1000 部にパラモリブデン酸アンモニウム 500 部、パラタングステン酸アンモニウム 12.3 部および硝酸セシウム 23.0 部を加え、加熱攪拌した (C 液)。別に水 700 部に硝酸第二鉄 230.8 部、硝酸コバルト 418.9 部および硝酸マグネシウム 60.5 部を順次加え溶解した (D 液)。C 液に D 液を加えスラリー状とした後、20%シリカゾル 425.5 部および前記のビスマスーニッケル-アンチモン化合物の微粉末を加え、加熱攪拌し、水の大部分を蒸発させた。得られたケーキ状物質を 130℃で乾燥させた後、空気雰囲気下 300℃で 1 時間焼成し、粉碎した。得られた粉碎物 100 部に対してグラファイト 2 部を添加混合し、打錠成形機により外径 5mm、内径 2mm、長さ 3mm のリング状に成形した。この打錠成形物を空気流通下に 520℃で 3 時間焼成し、触媒 2 を得た。触媒 2 の組成は、酸素を除いた原子比で、 $\text{Mo}_{1.2}\text{W}_{0.2}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{Sb}_{0.7}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{6.1}\text{Mg}_{1.0}\text{Cs}_{0.5}\text{Si}_{6.0}$ であった。

【0039】熱媒浴を備えた内径 25.4mm の鋼鉄製固定床管型反応器の熱媒浴温度を 180℃に設定し、原料ガス入口側に触媒 2 を 620mL と外径 5mm のアルミナ球 130mL を混合したものを充填し、出口側に触媒 2 を 750mL を充填した。このときの触媒層の長さは 300.5mm であった。

【0040】この触媒層に酸素 9 容量%、水蒸気 10 容量%および窒素 81 容量%からなるガスを空間速度 240 hr^{-1} で流通させながら熱媒浴温度を 340℃まで 50℃/時間で昇温した。

【0041】次いで、熱媒浴温度 340℃のまま、第 3 級ブタノール 2 容量%、酸素 8 容量%、水蒸気 15 容量%および窒素 75 容量%からなるガスを空間速度 1000 hr^{-1} で 3 時間流通させた。

【0042】続いて、熱媒浴温度 340℃のまま、第 3 級ブタノール 5 容量%、酸素 12 容量%、水蒸気 10 容量%および窒素 73 容量%からなる原料ガスを反応温度 (熱媒浴温度) 340℃、空間速度 1000 hr^{-1} で通じた。このときの触媒層温度を測定したところ、原料ガス入口側の端から 550mm の位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度における ΔT は 32℃であった。また、第 3 級ブタノール反応率 100.0%、メタクロレイン選択率 84.0%、メタクリル酸選択率 3.2%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は 87.2% であった。

【0043】[比較例 6] 昇温後流通ガスを流通することなく、熱媒浴温度 340℃まで昇温した後、即座に原料ガスを通じたこと以外は実施例 4 と同様にして酸化反応を行った。その結果、触媒層の原料ガス入口側の端から 450mm の位置に最大温度を有するホットスポットが観測され、この最大温度における ΔT は 44℃であった。また、第 3 級ブタノール反応率 100.0%、メタクロレイン選択率 81.7%、メタクリル酸選択率 3.3%、メタクロレインおよびメタクリル酸の収率は 85.0% であった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、固定床管型反応器にてイソブチレンおよび/または第 3 級ブタノールを固体酸化触媒の存在下に分子状酸素で気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法において、ホットスポット部の温度を十分抑制し、メタクロレインおよびメタクリル酸を高収率で製造することができる。また、固体酸化触媒として前記式 (1) で表される複合酸化物を用いることでさらに収率が向上する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 07 C 47/22
51/23
51/25
57/05

// C 07 B 61/00

300

C 07 C 47/22
51/23
51/25
57/05

C 07 B 61/00

A

300

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BB06A BB06B
BC02A BC03A BC05A BC06A
BC06B BC10A BC10B BC21A
BC22A BC23A BC25A BC25B
BC26A BC26B BC35A BC43A
BC50A BC51A BC55A BC56A
BC58A BC58B BC59A BC59B
BC60A BC60B BC62A BC66A
BC66B BC67A BC68A BC68B
BD03A BD05A BD05B BD07A
BD08A BD10A CB10 CB17
DA06 EA02Y FA01 FB64
FC08
4G072 AA35 BB01 GG01 HH18 JJ30
JJ33 MM21 MM31 MM36 QQ01
UU15
4H006 AA02 AC45 AC46 BA02 BA06
BA13 BA14 BA18 BA19 BA30
BA33 BA60 BA81 BB61 BB62
BC10 BC18 BC31 BC32 BE30
BS10
4H039 CA62 CA65 CC30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.